

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-251663

(43)公開日 平成10年(1998)9月22日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	F I
C 10 G	7/08	C 10 G 7/08
C 07 C	7/08	C 07 C 7/08
	7/20	7/20
	11/12	11/12
	11/167	11/167
審査請求 未請求 請求項の数2 FD (全 6 頁) 最終頁に続く		

(21)出願番号	特願平9-78855	(71)出願人 000229117 日本ゼオン株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目6番1号
(22)出願日	平成9年(1997)3月13日	(72)発明者 浮田 啓三 岡山県倉敷市児島塩生字新浜2767-1 日本ゼオン株式会社水島支社内
		(72)発明者 小野寺 優子 岡山県倉敷市児島塩生字新浜2767-1 日本ゼオン株式会社水島支社内
		(72)発明者 二村 誠治 東京都港区芝公園2-4-1 日本ゼオン株式会社内

(54)【発明の名称】 共役ジエン類の重合防止方法

(57)【要約】

【課題】 抽出蒸留装置内における重合体の生成を抑え；装置内の汚れ、配管詰まり、熱効率の低下、管などの接続部分の破損などが生じにくくするための共役ジエン類の重合防止方法を提供する。

【解決手段】 イソブレンを含有する石油留分を抽出蒸留塔によって抽出蒸留して、イソブレンを分離する工程において、イソブレンを含有する石油留分を抽出蒸留塔の中間部の留分供給段から、フルフラール及びフルフラール重縮合体が存在するジメチルホルムアミドを留分供給段よりも上段に設けられた抽出溶媒供給段から、及びジエチルヒドロキシルアミンのごときジ低級アルキルヒドロキシルアミンを抽出溶媒供給段よりも上段に設けられた禁止剤供給段から、抽出蒸留塔にそれぞれ供給する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 共役ジエン類を含有する石油留分を抽出蒸留塔によって抽出蒸留して、共役ジエン類を分離する工程において、

抽出溶媒基準で0.01～10重量%の複素環式アルデヒド、芳香族ニトロ化合物又は芳香族アルデヒドを含有する抽出溶媒を抽出溶媒供給段から供給し、且つ、抽出溶媒供給段よりも上段の位置に禁止剤供給段を設け、禁止剤供給段から重合禁止剤を供給することを特徴とする共役ジエン類の重合防止方法。

【請求項2】 共役ジエン類を含有する石油留分を抽出蒸留塔によって抽出蒸留して、共役ジエン類を分離する工程において、

共役ジエン類を含有する石油留分を抽出蒸留塔の中間部の留分供給段から、抽出溶媒を留分供給段よりも上段に設けられた抽出溶媒供給段から、及びジ低級アルキルヒドロキシルアミンを抽出溶媒供給段よりも上段に設けられた禁止剤供給段から、抽出蒸留塔にそれぞれ供給することを特徴とする共役ジエン類の重合防止法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、共役ジエン類の重合防止方法に関するものであり、詳細には、石油留分から高純度のイソブレン、ブタジエンなどの共役ジエン類を精製する際に、精製装置内部における重合体の生成を抑え、蒸留塔の汚れを防止し、配管詰まりや、熱効率の低下などを生じにくくする、共役ジエン類の重合防止方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 1, 3-ブタジエン、イソブレンなどの共役ジエン類は液相、気相の両相において偶発的に多孔質不溶性の重合体、いわゆるポップコーン重合体を生じやすい。特に、工業的蒸留においては、適当な操作温度、高い単量体純度、気相と液相との共存、水分の混入及び鉄錆の存在などポップコーン重合を起こしやすい諸条件がそろっている。

【0003】 このポップコーン重合体が生起はじめると、これを核として指数的に増殖し、装置内を急速に閉塞させてしまう。また、この重合体は、すべての既知抽出溶媒に不溶で、加熱しても溶融しない強靭な重合体である。この重合体を除去するには、機械的手段によりクリーニングするほか良い方法がなく、このクリーニングのために装置を一時停止する必要があって、経済的な不利は免れない。しかも、機械的なクリーニングでは重合体の除去が完全には行えないので操業を再開すると、除去しきれなかった微量の重合体を核として再び増殖が始まることになる。

【0004】 そこで、共役ジエン類を含有する石油留分の蒸留装置内での重合を防止するために、ジ低級アルキルヒドロキシルアミンの存在下に蒸留するC5炭化水素

の蒸留方法が提案されている（特開昭50-112304号公報）。この方法によりイソブレンの蒸留時にポップコーン重合体の発生が抑えられることが開示されている。

【0005】 また、イソブレンやブタジエンの精製方法として特公昭47-41323号や特公昭45-19682号等には共役ジエン炭化水素を抽出蒸留する方法が開示されており、その際、抽出溶媒に重合防止剤あるいは重合遮断移動剤を添加することができると開示されている。

【0006】 さらに、特開昭56-81526号や特公昭43-20281号には、フルフラール及びフルフラール縮合体を抽出溶媒中に存在させて抽出蒸留する方法が開示されている。

【0007】 しかし、共役ジエン類の抽出蒸留において、抽出溶媒に重合防止剤や、フルフラールを存在させるだけの従来の方法では、抽出蒸留装置内、特に還流器や蒸発缶（再沸缶）における重合体の生成を長期間にわたって防止しきれず、配管詰まりを生じさせ、凝縮あるいは蒸発の熱効率を低下させていた。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、抽出蒸留装置内における重合体の生成を抑え、装置内の汚れ、配管詰まりや、熱効率の低下などを生じにくくするための共役ジエン類の重合防止方法を提供することにある。本発明者らは、上記目的を達成するために、鋭意検討を重ねた結果、抽出蒸留塔の抽出溶媒供給段よりも上段の位置の段に禁止剤供給段を設け、該禁止剤供給段からジ低級アルキルヒドロキシルアミンを供給することによって、または、抽出溶媒中に複素環式アルデヒド又は芳香族アルデヒドなどが特定量存在するように制御し、且つ、禁止剤供給段から重合禁止剤を供給することによって、上記目的を達成できることを見いだし、この知見に基づいて、本発明を完成するに至った。

【0009】

【課題を解決するための手段】 かくして、本発明によれば、（1）共役ジエン類を含有する石油留分を抽出蒸留塔によって抽出蒸留して、共役ジエン類を分離する工程において、抽出溶媒基準で0.01～10重量%の複素環式アルデヒド、芳香族ニトロ化合物又は芳香族アルデヒドを含有する抽出溶媒を抽出溶媒供給段から供給し、且つ、抽出溶媒供給段よりも上段の位置に禁止剤供給段を設け、禁止剤供給段から重合禁止剤を供給することを特徴とする共役ジエン類の重合防止方法が提供される。

【0010】 本発明の好適な態様として以下の精製方法が提供される。

（2）抽出溶媒がアミド化合物であることを特徴とする前記（1）の方法。

（3）抽出溶媒がジメチルホルムアミドであることを

特徴とする前記（1）の方法。

（4）複素環式アルデヒド、芳香族ニトロ化合物又は芳香族アルデヒドがフルフラールである前記（1）～（3）の方法。

（5）抽出溶媒中にさらに複素環式アルデヒドの重縮合体又は芳香族アルデヒドの重縮合体を抽出溶媒基準で0.5～10重量%含有させる前記（1）～（4）の方法。

【0011】（6）抽出溶媒中の、複素環式アルデヒド、芳香族ニトロ化合物又は芳香族アルデヒドと、それらの重縮合体との合計量が1～10重量%である前記（5）の方法。

（7）複素環式アルデヒドの重縮合体又は芳香族アルデヒドの重縮合体がフルフラール重縮合体である前記（5）～（6）の方法。

（8）重合禁止剤が、連鎖移動反応により重合禁止または抑制するものである前記（1）～（7）の方法。

【0012】（9）重合禁止剤がジ低級アルキルヒドロキシルアミンである前記（1）～（7）の方法。

（10）重合禁止剤を塔頂部凝縮器の入口から連続添加する前記（1）～（9）の方法。

【0013】また、本発明によれば、（11）共役ジエン類を含有する石油留分を抽出蒸留塔によって抽出蒸留して、共役ジエン類を分離する工程において、共役ジエン類を含有する石油留分を抽出蒸留塔の中間部の留分供給段から、抽出溶媒を留分供給段よりも上段に設けられた抽出溶媒供給段から、及びジ低級アルキルヒドロキシルアミンを抽出溶媒供給段よりも上段に設けられた禁止剤供給段から、抽出蒸留塔にそれぞれ供給することを特徴とする共役ジエン類の重合防止法が提供される。

【0014】本発明重合防止法の好適な態様として以下の方法が提供される。

（12）抽出溶媒がアミド化合物であることを特徴とする前記（11）の重合防止法。

（13）抽出溶媒がジメチルホルムアミドであることを特徴とする前記（11）の重合防止法。

【0015】（14）抽出溶媒に複素環式アルデヒド、芳香族ニトロ化合物又は芳香族アルデヒド、好適にはフルフラールが含有されている前記（11）～（13）の重合防止法。

（15）抽出溶媒中にさらに複素環式アルデヒドの重縮合体又は芳香族アルデヒドの重縮合体を抽出溶媒基準で0.5～10重量%存在させる前記（11）～（14）の重合防止法。

【0016】（16）抽出溶媒中の、複素環式アルデヒド、芳香族ニトロ化合物又は芳香族アルデヒドと、それらの重縮合体との合計量が1～10重量%である前記（15）の重合防止法。

（17）複素環式アルデヒドの重縮合体又は芳香族アルデヒドの重縮合体がフルフラール重縮合体である前記

（15）～（16）の重合防止法。

（18）禁止剤供給段が塔頂部凝縮器の入口である前記（11）～（17）の重合防止法。

【0017】

【発明の実施の形態】本発明の共役ジエン類の重合防止方法は、複素環式アルデヒド、芳香族ニトロ化合物又は芳香族アルデヒドを抽出溶媒中に含有させ且つ重合禁止剤を連続添加するものである。

【0018】本発明で使用する複素環式アルデヒド、芳香族ニトロ化合物又は芳香族アルデヒドは、複素環を持つアルデヒド、ベンゼン環を持つニトロ化合物又はベンゼン環を持つアルデヒドである。複素環式アルデヒドとしては、フルフラール、5-メチルフルフラール、5-(ヒドロキシメチル)フルフラール；チオフェンカルバルデヒド；ニコチンアルデヒド、ピリドキサール、などが挙げられる。これらの内フルフラールが好適である。

【0019】芳香族アルデヒドとしては、ベンズアルデヒド、トルアルデヒド、クミンアルデヒド、フェニルアセトアルデヒド、ジナムアルデヒド、フタルアルデヒド、イソフタルアルデヒド、テレフタルアルデヒドなどが挙げられる。これらの内ベンズアルデヒドが好適である。

【0020】芳香族ニトロ化合物としては、ニトロベンゼン、ニトロトルエン、 α -ニトロトルエン、ニトロキシレン、ニトロメシチレン、ジニトロベンゼン、ジニトロトルエン、ジニトロキシレン、トリニトロベンゼン、トリニトロキシレンなどが挙げられる。これらのうちニトロベンゼンが好適である。

【0021】複素環式アルデヒド、芳香族ニトロ化合物又は芳香族アルデヒドの量は、抽出溶媒供給段における抽出溶媒に対して、通常、0.01～10重量%、好ましくは0.05～5重量%である。複素環式アルデヒド、芳香族ニトロ化合物又は芳香族アルデヒドの量が多くなると、抽出効率が低下傾向になり、少なすぎると、精製装置内の汚れ防止効果が低下する。

【0022】また、抽出蒸留装置の汚れを防止するために、抽出溶媒と複素環式アルデヒド又は芳香族アルデヒドとの併用溶媒に、さらにモノエタノールアミン、モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミンまたはエチレンジアミンや；複素環式アルデヒド又は芳香族アルデヒド重縮合体などのタールを添加して用いるのが好ましい。これらのうち複素環式アルデヒド又は芳香族アルデヒド重縮合体、特にフルフラールの重縮合体が好適に用いられる。

【0023】複素環式アルデヒド重縮合体又は芳香族アルデヒド重縮合体の量は、抽出溶媒供給段における抽出溶媒に対して、通常、0.5～10重量%、好ましくは1～5重量%である。重縮合体が多くなると抽出効率が低下傾向になり、少なすぎると、抽出溶媒中の複素環式アルデヒド又は芳香族アルデヒドが多量に消費され不経

済である。

【0024】本発明で使用する抽出溶媒は、共役ジエン類を溶解抽出することができるものである。具体的には、水、アセトン、メチルエチルケトン、ジオキサン、イソブレンサイクリックサルホン、アセトニトリル、アルコール、グリコール、N-メチルロールダミン、N-エチルコハク酸イミド、N-メチルピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、ヒドロキシリエチルピロリドン、N-メチル-5-メチルピロリドン、複素環式アルデヒド又は芳香族アルデヒド、2-ヘプテノン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルアセトン酢酸アミド、モルホリン、N-ホルミルモルホリン、N-メチルモルホリン-3-オン、スルホラン、メチカルビトール、テトラヒドロフラン、アニリン、N-メチルオキサゾリドン、N-メチルイミダゾール、N,N'-ジメチルイミダゾリン-2-オン、1-オキソ-1-メチルfosホリン、メチルシアノアセテート、エチルアセトアセテート、エチルアセテート、マロン酸ジメチルエステル、プロピレンカーボネート、メチルカービトール、トリエチルホスフェート、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジメチルスルホキシド、 γ -ブチロラクトンなどが挙げられる。これらのうち、ジメチルホルムアミドが好適である。これら抽出溶媒は単独で、または2以上を組み合わせて使用することができる。

【0025】抽出溶媒の量は、共役ジエン類を含有する石油留分100重量部に対して、通常、100~1000重量部、好ましくは200~800重量部である。抽出溶媒は、共役ジエン類を含有する石油留分を供給する段(留分供給段)よりも、通常、上段の位置に設けられた抽出溶媒供給段から抽出蒸留塔に供給される。

【0026】本発明で使用する重合禁止剤は、共役ジエン類の重合を防止できるものである。具体的には、安定ラジカルによるラジカルの捕捉により重合禁止または抑制するものとして、1,1-ジフェニル-2-ピクリルヒドラジル、1,3,5-トリフェニルフェルダジル、2,6-ジt-ブチル- α -(3,5-ジt-ブチル-4-オキソ-2,5-シクロヘキサンジエン-1-イリデン)-p-トトリオキシ、2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリドン-1-オキシル、N-(3-N-オキシアニリノ-1,3-ジメチルブチリデン)-アニリンオキシド、2-(2-シアノプロピル)-フェルダジル；など

【0027】連鎖移動反応により重合禁止または抑制するものとしては、ジフェニルピクリルヒドラジン、ジフェニルアミン、ジエチルヒドロキシリアミン、ジメチルヒドロキシリアミン、メチルエチルヒドロキシリアミン、ジブロピルヒドロキシリアミン、ジブチルヒドロキシリアミン、ジベンチルヒドロキシリアミンのごとき活性なNH結合を有するもの；ヒドロキノン、t-ブチル

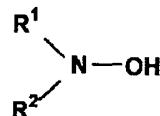
カテコールのごときフェノール性OH結合をもつもの；ジチオベンゾイルジスルフィド、p,p'-ジトリルトルスルフィド、p,p'-ジトリルテトラスルフィド、ジベンジルテトラスルフィド、テトラエチルチウラムジスルフィド；など

【0028】付加反応により重合禁止または抑制するものとしては、酸素、硫黄、アントラセン、1,2-ベンズアンタラセン、テトラセン、クロラニル；p-ベンゾキノン、2,6-ジクロルベンゾキノン、2,5-ジクロルベンゾキノンのごとき、ベンゾキノン誘導体、フルフルデンマロノニトリル、トリニトロ化合物ベンゼン、m-ジニトロ化合物ベンゼンのごときニトロ化合物化合物；ニトロ化合物ソベンゼン、2-メチル-2-ニトロ化合物ソプロパンのごときニトロ化合物ソ化合物；などさらに、塩化第二鉄、臭化第二鉄のごとき金属塩などが挙げられる。

【0029】これら重合禁止剤のうち、連鎖移動反応により重合禁止または抑制するもの、特にジ低級アルキルヒドロキシリアミン(化1参照)、具体的にはジエチルヒドロキシリアミンが好ましい。ジ低級アルキルヒドロキシリアミンを用いることによって、複素環式アルデヒド、芳香族ニトロ化合物又は芳香族アルデヒドの量を少なく又はゼロにすることができる。

【0030】

【化1】



【0031】重合禁止剤を抽出蒸留塔に供給する位置は、抽出溶媒供給段よりの上段の位置(以下、禁止剤供給段といふことがある。)である。禁止剤供給段としては、例えば、抽出蒸留塔の抽出溶媒供給段の上段側部、抽出蒸留塔頂部の凝縮器の入口あるいは出口などが挙げられる。これらのうち、塔頂部凝縮器の入口に設けるのが、凝縮器内での重合体の生成を抑えることができるとともに、セパレーター後の次工程においても重合体の生成を抑えることができるので好ましい。

【0032】重合禁止剤の量は、共役ジエン類を含有する石油留分と抽出溶媒との合計量に対して、通常、0.1~20ppm、好ましくは0.5~10ppmとなる量である。

【0033】本発明で使用する石油留分は、共役ジエン類を含有するものである。該石油留分は、通常、ナフサをクラッキングし、エチレン、プロピレンなどのC2及びC3炭化水素を分離して得られるC4留分またはC5留分、好適には抽出蒸留を行って共役ジエン類が高濃度化された留分である。本発明においては、特に、イソブレンを含有するC5留分に好適に用いられる。共役ジエン類を含有する石油留分は、通常、抽出蒸留塔の中間段

に供給される。

【0034】

【実施例】以下に実施例及び比較例を挙げて、本発明を更に具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例のみに限定されるものではない。なお、部及び%は、特に断りのない限り重量基準である。

【0035】実施例1

図1に示すイソプレンを含有するC5留分精製実験装置を用いて、実験を行った。

(第一抽出蒸留) C5留分をシクロヘキサンの二量化反応器に供給し、二量化反応器から抜き出した留分を前蒸留塔に供給して1, 3-ペントジエン、ジシクロヘキサンジエンなどを除き、次いで管1を経て第一抽出蒸留塔Aの中間段に供給し、フルフラール1%及びフルフラール重縮合体3%を含有するジメチルホルムアミドを管2を経て第一抽出蒸留塔Aに供給した。この第一抽出蒸留塔頂部には凝縮器5が設けられ、一部は管6を経て還流され、残部は管7を経てヘキサンやペントンなどの留出物が取り出された。底部8から取り出された缶出物は第一放散塔Bの中間段へ供給し、抽出溶媒を第一放散塔Bの底部14から回収した。

【0036】第一放散塔頂部から取り出された留出物の一部を管12を経て第一放散塔へ還流し、残部を管13を経て第一蒸留塔Cの中間段に供給し、底部22から1, 3-ペントジエンやジシクロヘキサンジエンが取り出された。

【0037】(第二抽出蒸留) 第一蒸留塔頂部から取り出された留出物(イソプレン約9.3%の高濃度化された石油留分)を管21を経て第二抽出蒸留塔Dの中間段に供給した。フルフラール1%及びフルフラール重縮合体3%を含有するジメチルホルムアミドを管23を経て第二抽出蒸留塔に供給した。さらに凝縮器26の入口の前に設けた管60を経てジエチルヒドロキシルアミンを石油留分及び抽出溶媒の合計量に対して3ppmとなる量を連続的に供給した。第二抽出蒸留塔底部から取り出された缶出物を、第二放散塔Eの中間段に供給し、その底

部から取り出された缶出物を管36を経て第三放散塔Fの中間段に供給し、第三放散塔底部から管42を経て抽出溶媒を回収し循環させた。第二放散塔頂部の管34及び第三放散塔頂部の管39からはアセチレン類やジエン酸などが取り出された。

【0038】第二抽出蒸留塔頂部から取り出された留出物(イソプレン約9.9%含有)を管28を経て第二蒸留塔Hの中間段に供給し、第二蒸留塔Hの頂部から管48を経てブチル-2などを取り出し、底部からは管49を経て高純度のイソプレンを取り出した。この精製方法で1年間連続運転した。配管、抽出蒸留塔、還流器、蒸留缶などの精製装置各部におけるポップコーン重合体や汚れの生成は僅かであった。

【0039】比較例1

実施例1において、供給管60からジエチルヒドロキシルアミンの供給を行わなかった他は実施例1と同様にしてC5留分の精製を行った。この精製方法で1年間連続運転した。精製装置各部、特に凝縮器26、管27、管28、第二蒸留塔H、管29および第二放散塔E内においてポップコーン重合体やゴム状重合体が発生し、クリーニングのために分解掃除が必要になった。6ヶ月目に再沸器が重合体の生起により閉塞したため分解掃除が必要になった。

【0040】

【発明の効果】本発明の重合防止方法によれば、共役ジエン類を含有する石油留分の精製を行った際に、ポップコーン重合体の生起が少なく、装置内が汚れず、配管詰まりがなく、凝縮器、再沸器などにおける熱効率が低下することがなく、クリーニングをしなくとも期間が長いので、長期間の連続操業が可能で経済的である。

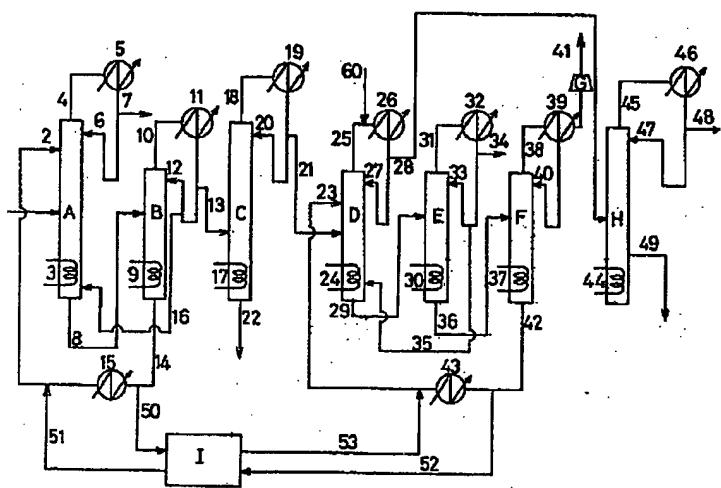
【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の実施例1で用いた精製実験装置の概念図。

【符号の説明】

60：ジエチルヒドロキシルアミンを供給するための管
D：第二抽出蒸留塔

【図1】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁶

C 0 7 C 11/18

識別記号

F I

C 0 7 C 11/18